# Ueber

# Aromatische Glycocolle.

---

INAUGURAL-DISSERTATION

der

**Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Facultät**

der

**KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG**

**zur Erlangung der Doktorwürde**

vorgelegt von

EDUARD POSEN

aus Offenbach a/M.

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von JOHANN HEINRICH EDUARD HEITZ

Schlauchgasse, 5.

1880.

Nachstehende Arbeit wurde in dem Laboratorium des Herrn Prof. Dr. **Fittig** ausgeführt.

Dem hochverehrten Lehrer sage ich für den Rath und Beistand, welchen er mir in reichstem Maase zu Theil werden liess, meinen besten Dank.

Alanine nennt man eine Gruppe homologer Körper, welche theils fertig gebildet im Thierorganismus enthalten, theils einfache Spaltungsproducte organischer Materien sind. Diese Gruppe umfasst hauptsächtlich folgende Verbindungen:

| | | |
|---|---|---|
| Glycocoll (Amidoessigsäure) | $CH_2$ | $NH_2$ COOH. |
| Alanin (Amidopropionsäure) | $C_2H_4$ | $NH_2$ COOH. |
| Butalanin (Amidobuttersäure) | $C_3H_6$ | $NH_2$ COOH. |
| Valalanin (Amidovaleriansäure) | $C_4H_8$ | $NH_2$ COOH. |
| Leucin (Amidocapronsäure) | $C_5H_{10}$ | $NH_2$ COOH. |

Ueber die Constitution dieser zu den Sumpfgasderivaten gehörigen Körper, kann kein Zweifel mehr herrschen. Sie sind Amidosäuren, welche durch Eintritt der Amidogruppe $NH_2$ an der Stelle eines Wasserstoffatoms im Radical der Fettsäuren entstehen.

Obgleich einige dieser Körper schon seit langer Zeit bekannt sind, so ist ihre Constitution doch erst lange nach ihrer Entdeckung klargelegt worden. Das am häufigsten vorkommende Glied dieser Gruppe, das Glycocoll, nach welchem sie ebenfalls benannt wird, ist ein sprechendes Beispiel dafür.

Braconnot[1] erhielt 1820 durch Behandlung von Hausenblase mit Schwefelsäure einen Körper, welchen er Leimzucker (sucre de gélatine) nannte. Der Körper war von süssem Geschmack, fähig sich mit Säuren und Basen zu verbinden. Boussingault[2] analysirte diesen Körper und gab ihm die Formel

$$C_{16}\ H_{15}\ N_4\ O_{11}$$

Mulder[3] erhielt die gleiche Substanz durch Behandlung von Leim mit Kali und seine Analysen führten ihn zu der Formel

$$C_8\ H_9\ N_2\ O_7$$

Dessaignes[4] lehrte die Darstellung des Leimzuckers aus Hippursäure, welche Darstellungsweise die noch heute gebräuchlichste ist.

Er nahm die Formel

$$C_4\ H_5\ N_2\ O_4$$

an, ohne jedoch Beweise dafür zu bringen. Horsford[5] wies 1846 nach, dass die Substanzen, die Boussingault und Mulder unter Händen gehabt hatten, nicht rein gewesen sein können und dass die richtige Formel des Leimzuckers, für welchen inzwischen der Name Glycocoll vorgeschlagen und angenommen worden war,

$$C_4\ H_4\ NO_3\ HO = C_2\ H_5\ NO_2$$

ist.

[1] Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. T. XIII, 113.
[2] Boussingault, Ibid. 3 Ser. T. I, 257.
[3] Mulder, Journ. f. pract. Chem. XVI, 290.
[4] Dessaignes, Liebigs Annalen 58, 322.
[5] Horsford. Ibid. 60, 1.

Strecker[1] lehrte die Darstellung des Glycocolls aus Cholsäure kennen. Die Constitution des Glycocolls wurde erst durch die Untersuchungen von Perkin und Duppa[2] festgestellt. Diese beiden Chemiker erhielten es durch Behandeln von Monobromessigsäure mit Ammoniak. Monobromessigsäure ist unzweifelhaft nach der Formel

$$CH_2\ Br\ COOH$$

constituirt.

Lässt man darauf Ammoniak einwirken, so tritt die Amidogruppe an die Stelle des Broms, es bildet sich

$$CH_2\ (NH_2\ ) - COOH = \text{Glycocoll.}$$

Cahours[3] und Heintz[4] erhielten es durch Einwirkung von Ammoniak auf Monochloressigsäure. Diese Reactionen sind typisch für alle mit dem Glycocoll homologen Amidosäuren. Eine andere allgemeine Darstellungsweise hat Strecker[5] angegeben.

Er erhielt aus Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure-Alanin

$$CH_3 - CONH_4 + CNH + HCl + H_2\ O = C_2\ H_4\ (NH_2\ )\ COOH + NH_4\ Cl.$$

Dieses Verhalten zeigen auch die anderen Aldehydammoniake.

[1] Strecker, Liebigs Annalen 65, 1.
[2] Perkin u. Duppa, Chem. Soc. Quart. Journ. XI, 22.
[3] Cahours, Liebigs Annalen 109, 10.
[4] Heintz, Liebigs Annalen 156, 25.
[5] Strecker, Ibid. 75, 27.

Glycocoll und seine Homologen sind sämmtlich sehr schwache Basen, welche sich mit Säuren zu krystallisirbaren, sauer reagirenden Salzen vereinigen. Sie verbinden sich auch mit Basen, z. B. mit Kupferoxyd, und mit Salzen zu krystallisirenden Körpern.

Dem Glycocoll analog constituirte Benzolderivate sind bis jetzt noch nicht synthetisch dargestellt worden. Freilich besitzen wir in den Amidobenzoesäuren und ihren Homologen, Körper von ähnlicher Zusammensetzung; aber bei diesen Verbindungen ist die Amidogruppe in den Benzolkern eingetreten und steht nicht in der Seitenkette. In dem Tyrosin, dessen Synthese schon so vielfach vergeblich versucht worden ist, besitzen wir einen Vertreter einer solchen Klasse von Verbindungen, die man als die eigentlichen aromatischen Glycocolle bezeichnen kann.

Das Tyrosin ist ein charakteristisches Zersetzungsproduct der Proteinstoffe, sowie der Horngewebe. Liebig[1] war es, welcher es zuerst darstellte. Er erhielt es durch Zersetzen von Casein mit schmelzendem Kali. Auf gleiche Weise erhielt es Bopp[2] aus Albumin und Blutfibrin und wies nach, dass man es auch durch Einwirkung von Säuren auf jene Substanzen darstellen kann.

Warren de la Rue[3] fand es im Carmin, Hinterberger[4] stellte es aus Horn durch Zersetzung mit Schwefelsäure dar, welche Darstellungsweise die bequemste

[1] Liebig, Annalen 67, 127.

[2] Bopp, Liebigs Ann. 69, 20.

[3] Warren de la Rue, Ibid. 64, 36.

[4] Hinterberger, Ibid. 71, 71.

ist. Frerichs und Städeler[1] gelang es, das Vorkommen von Tyrosin im lebenden Organismus nachzuweisen.

Die erste umfassende Untersuchung über das Tyrosin verdanken wir Städeler[2], welcher viele Verbindungen desselben mit Basen und Säuren kennen lehrte und analysirte. Wie die Untersuchungen von Barth[3] gezeigt haben, ist es sehr wahrscheinlich, dass es nach der Formel

$$C_6 H_4 \begin{cases} OH \\ CH_2 - CH\,(NH_2)\,COOH \end{cases}$$

constituirt ist. Es ist also eine Oxyphenylamidopropionsäure oder Amidohydroparacumarsäure. Dass in dem Tyrosin die Amidogruppe in der Seitenkette und nicht in dem Benzolkern sitzt, wird wohl dadurch bewiesen, dass es mit schmelzendem Kali behandelt, Paraoxybenzoesäure und Ammoniak liefert. Auch sein Verhalten gegen Jodwasserstoff zeigt, dass die Amidogruppe in der Seitenkette sitzt; mit Jodwasserstoff behandelt, tritt aller Stickstoff in Form von Ammoniak aus.

Das Tyrosin zeigt ein dem Glycocoll ähnliches Verhalten, es verbindet sich sowohl mit Säuren wie mit Basen, doch bildet es mit ersteren nur unbeständige Verbindungen, während es sich leicht mit letzteren vereinigt.

Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Professor Fittig, habe ich es versucht zu jener

[1] Frerichs u. Städeler, Wiener medicinische Wochenschrift 1854 N° 30.

[2] Städeler, Liebigs Ann., 116, 57.

[3] Barth, Ibid. 152, 91.

Classe von homologen Verbindungen — den aromatischen Glycocollen — zu gelangen als deren einziger Vertreter wir bis jetzt nur das Tyrosin kannten. Zugleich habe ich auch versucht, das Tyrosin synthetisch darzustellen.

Die leichte Zersetzbarkeit der Bromhydrozimmtsäure

$$C_6 H_5 — CH_2 — CHBr — COOH$$

bei Gegenwart von kohlensaurem Natrium in Styrol und Phenylmilchsäure[1] machte es wahrscheinlich, dass ähnliche Reactionen auch bei der Einwirkung von Ammoniak stattfinden würden. Es war zu vermuthen, dass dabei statt der Phenylmilchsäure

$$C_6 H_5 — CH_2 — CH(OH) — COOH$$

die entsprechende Amidosäure

$$C_6 H_5 — CH_2 — CH(NH_2) — COOH$$

gebildet würde. Versuche, welche ich in dieser Richtung gemacht habe, waren eine Bestätigung dieser Vermuthung.

### Darstellung der Amidohydrozimmtsäure.

Mein Ausgangsmaterial war Zimmtsäure, welche ich zum Theil nach der von Perkin[2] angegebenen Methode aus Bittermandelöl dargestellt habe, zum Theil als fertiges Product, wie es im Handel vorkommt, erhielt.

[1] Fittig u. Binder, Berl. Berichte X, 518.

[2] Perkin, Journ. of. Chem, Soc. 1877. I, 144.

Aus der Zimmtsäure wurde die Hydrobromzimmtsäure nach der von Fittig und Binder angegebenen[1] Weise durch Zusammenbringen von gepulverter Zimmtsäure und bei 0° gestättigter concentrirter, rauchender Bromwasserstoffsäure erhalten. Ich habe gefunden, dass man die anhaftende Bromwasserstoffsäure auf einfachere Weise, als durch langes Verweilen neben Kalihydrat und Schwefelsäure, entfernen kann.

Dieser viel Zeit in Anspruch nehmende Prozess kann leicht vermieden werden, ohne dass man geringere Ausbeute erhält, wenn man auf folgende Weise verfährt:

Das Product aus Zimmtsäure und Bromwasserstoffsäure wird auf einem Trichter gesammelt, die anhaftende Mutterlauge durch Absaugen möglichst entfernt, dann wird mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Der Rest der anhaftenden Flüssigkeit wird durch starkes Pressen zwischen Filtrirpapier entfernt. Eine Zersetzung der Bromhydrozimmtsäure tritt nicht ein.

Die Analyse eines so erhaltenen Productes ergab folgende Zahlen:

0,3996 gr. $C_6 H_5 — CH_2 — CHBr — COOH$ lieferten
0,3187 gr. Ag Br = 33,94 %.
Die Formel $C_9 H_9 BrO_2$ verlangt 34,92 % Br.

Das Rohprodukt war also genügend rein.

Trägt man Bromhydrozimmtsäure allmählich in concentrirtes wässeriges Ammoniak ein, dessen Temperatur durch Eiswasser beständig auf 0° gehalten

[1] Fittig u. Binder, Liebigs Annalen 195, 131.

wird, so lösen sich die ersten Portionen anfangs klar auf; aber nach wenig Augenblicken bemerkt man eine von unten nach oben aufsteigende Trübung und wenn man nach dem Eintragen aller Säure die Flüssigkeit ungefähr zwölf Stunden ruhig in dem Eiswasser stehn lässt, so hat sich auf der Oberfläche eine klare Oelschicht angesammelt.

Dieses Oel, welches der Geruch als Styrol $C_6 H_5 CH = CH$ erkennen liess, wurde über Chlorcalcium getrocknet und ging dann bei der Destillation zum grössten Theil constant bei 146° über. Ein Theil verwandelte sich im Destillationsgefäss in das polymere Metastyrol, in welche feste Modification nach einiger Zeit auch das Destillat überging. Eine Rückbildung von Styrol durch Erhitzen des Metastyrols habe ich nicht beobachtet.

Die von Styrol getrennte wässerige Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbad zur Hälfte des Volumens abgedampft und schied nun beim Erkalten Krystalle ab, welche aus Wasser umkrystallisirt wurden. Die Analyse ergab die Formel der Amidohydrozimmtsäure:

$$C_9 H_{11} NO_2 = C_6 H_5 - CH_2 - CH \begin{cases} NH_2 \\ COOH \end{cases}$$

0,2243 gr. gaben 0,5383 gr. $CO_2$ u. 0,1384 gr. $H_2 O$.

0,2245 gr. gaben nach Dumas Methode 17,5 CC Stickgas bei 23° u. 745 mm. Druck.

| | | Berechnet. | Gefunden. | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_9$ | 108 | 65,45 | 65,45 | — |
| $H_{11}$ | 11 | 6,67 | 6,85 | — |
| N | 14 | 8,48 | — | 8,61 |

Die Amidohydrozimmtsäure ist in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem Wasser löslich, sehr leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether und Schwefelkohlenstoff. Sie krystallisirt aus Wasser in gut ausgebildeten Tafeln, welche durchsichtig, schwach gelb gefärbt sind, oder, wenn sie ganz rein ist, in weissen undurchsichtigen Aggregaten. Eine geringe Spur von Verunreinigung (Anwesenheit von etwas zimmtsaurem Ammoniak) ist auf die Krystallisation von sehr gutem Einfluss, man erhält dann schön ausgebildete Krystalle. Die Amidohydrozimmtsäure schmilzt constant bei 120-121°. Man kann sie auch erhalten, wenn man die von Styrol getrennte Flüssigkeit unter einer Glasglocke neben Schwefelsäure stehn lässt. Sobald das überschüssige Ammoniak grösstentheils entwichen ist, scheiden sich aus der alkalischen Flüssigkeit schöne glänzende Krystalle der Amidohydrozimmtsäure ab, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein sind.

Herr Professor Calderon war so freundlich, die Krystalle der Säure zu messen, ich sage ihm für seine Bemühungen meinen besten Dank. Er hat mir darüber folgende Mittheilungen gemacht.

Krystallsystem monosymmetrisch.

Beobachtete Formen:

$$oP\ \overset{dc}{(001)};\ \overset{p}{(111)} - P;\ \overset{m}{(110)} - \infty P;\ (011) - \infty \bar{P}.$$

Dünne Blättchen tafelförmig nach der Basis

| | | | |
|---|---|---|---|
| (110) | $(00\bar{1})$ | = | 101°,7′ |
| (111) | (110) | = | 13°,51′ |
| (110) | $(\bar{1}10)$ | = | 78°,47′ |

Aus diesen Messungen folgt das Axenverhältniss

$$a : b : c = 0{,}8482 : 1 : 2{,}4612$$
$$\beta = 75°33'$$

Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene. Beide Axen symmetrisch in der Basis eingestellt. Die erste Mittellinie bildet mit der Normalen auf der Basis einen Winkel von circa 40°. Eine natürliche Platte gibt approximativ

$2\,E = 77°,4'$ für Li Licht
$77°,37$ » Na »
$78°,2$ » Th »

Doppelbrechung stark positiv. Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Die Mutterlauge der Lösung, aus welcher sich die Amidohydrozimmtsäure abgeschieden hatte, wurde weiter eingedampft, es wurde aber durch Zusatz von Ammoniak Sorge getragen, dass sie immer alkalisch blieb. Auf diese Weise sollte ein Abscheiden von etwa gebildeter Zimmtsäure vermieden werden. Amidohydrozimmtsäure scheidet sich aus ammoniakalischer Lösung unverändert ab. Als die Flüssigkeit auf die Hälfte eingeengt worden war, schied sich beim Erkalten noch eine geringe Menge von Amidosäure ab, von welcher abfiltrirt wurde. Es war nun anzunehmen, dass in der Flüssigkeit nur noch geringe Spuren von Amidohydrozimmtsäure vorhanden seien. Es war wahrscheinlich, dass sich etwas Oxysäure gebildet hatte, die relativ geringe Ausbeute an Amidosäure und Styrol liess ferner vermuthen, dass sich Zimmtsäure regenerirt hatte.

Die Lösung wurde desshalb verdünnt und mit Salzsäure versetzt. Es schied sich sofort ein starker Niederschlag aus, welcher gesammelt und aus kochendem Wasser umkrystallisirt wurde. Er schmolz bei 132-133°, gab mit übermangansaurem Kali den charakteristischen Geruch nach Bittermandelöl, und in neutralisirter Lösung mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung. Es war also Zimmtsäure. Um zu sehen ob ausser der Zimmtsäure noch eine Oxysäure gebildet worden war, wurde die von Zimmtsäure befreite saure Flüssigkeit mit Aether geschüttelt. Es ging eine geringe Menge einer Substanz in Lösung, welche nach dem Abdestilliren des Aethers eine syrupförmige Masse bildete. Dieses Verhalten machte es wahrscheinlich, dass in der vorliegenden Substanz Phenylmilchsäure enthalten sei. Der Syrup wurde in Wasser gelöst, und es schied sich aus der Lösung eine geringe Menge Zimmtsäure ab, von welcher abfiltrirt wurde. In das Filtrat wurde, nachdem es im Exsicator bis auf ein kleines Volumen verdunstet war, ein kleiner Krystallsplitter von Phenylmilchsäure gebracht. Die Masse hatte wieder syrupartige Consistenz angenommen; der Syrup verwandelte sich rasch in einen Krystallbrei, sobald jener Krystallsplitter hinzugefügt wurde. Der Schmelzpunkt, sowie der ganze Habitus der so erhaltenen Krystalle zeigten, dass hier Phenylmilchsäure vorlag. Schmelzpunkt der Krystalle 94°.

Die Ausbeute an Amidohydrozimmtsäure beträgt zwischen 5 %-10 % der angewandten Zimmtsäure. Aus dem grössten Theil der Bromhydrozimmtsäure wird Styrol gebildet und Zimmtsäure regenerirt.

Bei der Einwirkung von kohlensaurem Natron auf Bromhydrozimmtsäure verlaufen, wie Fittig und Binder[1] gezeigt haben, drei ganz verschiedene Reactionen

$$C_9 H_8 Br O_2 Na = C_8 H_8 + Na Br + CO_2$$
$$C_9 H_8 Br O_2 Na = C_9 H_7 O_2 Na + HBr$$
$$C_9 H_8 Br O_2 Na + H_2 O = H_9 C_8 (OH) O_2 Na + Br H$$

neben einander. Von diesen ist aber die erste die bei weitem vorherrschende. Die Ausbeute an chemisch reinem Styrol ist so gut, dass die Reaction wohl als die geeignetste Methode zur Darstellung des Styrols aus Zimmtsäure angesehen werden kann. Bei der Einwirkung von Ammoniak in der Kälte auf Bromhydrozimmtsäure verlaufen vier verschiedene Reactionen neben einander:

1) $C_6 H_5 — CH_2 — CHBr — COOH + NH_3 =$
$C_6 H_5 — CH = CH_2 + NH_4 Br + CO_2$

2) $C_6 H_5 — CH_2 — CHBr — COOH + 2 NH_3 =$
$C_6 H_5 — CH = CH — COONH_4 + NH_4 Br.$

3) $C_6 H_5 — CH_2 — CHBr — COOH + NH_3 =$
$C_6 H_5 — CH_2 — CH (NH_2) — COOH + BrH$

4) $C_6 H_5 — CH_2 — CHBr — COOH + NH_3 + H_2 O =$
$C_6 H_5 — CH_2 — CH (OH) — COOH + NH_4 Br$

Hiervon ist die zweite Reaction die vorherrschende, die grössere Hälfte der Bromhydrozimmtsäure wird in zimmtsaures Ammoniak verwandelt, ein kleinerer Theil wird in Styrol und Kohlensäure zersetzt, und ein noch kleinerer Theil wird in Amidohydrozimmtsäure umgewandelt.

Lässt man Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur

[1] Fittig u. Binder, Liebig's Annalen, 195, 131.

auf Bromhydrozimmtsäure einwirken, so wird die bei weitem grössere Menge in Styrol zersetzt, ein kleiner Theil wird in zimmtsaures Ammoniak verwandelt, Amidohydrozimmtsäure wird nur in minimalen Spuren gebildet. Es ist dieses Verhalten der Bromhydrozimmtsäure gegen Ammoniak, die grosse Verschiedenheit die bei der Einwirkung von auf 0° abgekühltem Ammoniak und solchem von gewöhnlicher Temperatur herrscht, sehr interessant; noch merkwürdiger aber erscheint dies Verhalten, wenn man es mit dem Verhalten von Ammoniak auf ähnlich constituirte Körper vergleicht.

Fittig und Wurster[1] liessen auf Bromhydratropasäure Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur einwirken. Bromhydratropasäure erhielten sie aus der mit der Zimmtsäure isomeren Atropasäure durch Anlagerung von Bromwasserstoffsäure, analog der Bildung von Bromhydrozimmtsäure aus Zimmtsäure und Bromwasserstoffsäure. Die Bromhydratropasäure liefert analog der Bromhydrozimmtsäure, beim Behandeln mit kohlensaurem Natrium eine Oxysäure, die Atrolactinsäure.

Es tritt keine Abspaltung eines Kohlenwasserstoffs auf. Wird die Bromhydratropasäure bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirtem wässerigen Ammoniak übergossen, so löst sie sich leicht darin auf. Die Flüssigkeit scheidet beim Stehn neben Schwefelsäure Krystalle ab, welche Amidohydratropasäure sind. Dieselbe schmilzt bei 169°,5 und ist in allen ihren Eigenschaften verschieden von der Amidohydrozimmtsäure.

[1] Fittig und Wurster, Liebig's Annalen 195, 158.

Stöckenius[1] erhielt durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenylbromessigsäure eine Amidosäure, die Phenylamidoessigsäure. Ihre Darstellung gelingt am besten durch Erhitzen der gebromten Säure mit dem dreifachen Gewicht wässerigen Ammoniaks. Sie bildet weisse perlmutterartig glänzende Blättchen, welche in Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind und beim Erhitzen unter theilweiser Zersetzung sublimiren. Auch bei der Darstellung der Phenylamidoessigsäure wurde die Bildung eine Oxysäure, der Mandelsäure

$$C_6H_5 - CH \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}$$

beobachtet.

Da die Glycocolle der Sumpfgasreihe leicht mit Säuren und Basen Verbindungen eingehen, so stand zu erwarten, dass es auch bei den analogen Benzolderivaten gelingen würde, ähnliche Salze zu erhalten. Meine Versuche haben jedoch zum grössten Theil andere Resultate ergeben, indem es mir nur mit Salzsäure gelungen ist, eine solche Verbindung darzustellen.

## Verhalten der Amidohydrozimmtsäure gegen Salzsäure.

Verdünnte Salzsäure wirkt in der Kälte auf die Amidohydrozimmtsäure kaum ein und löst selbst nach

[1] Stöckenius, Berl. Berichte, XI, 2002. Die Arbeit von Stöckenius ging bei der Redaction der Berl. Berichte am 13. Nov. 1878 ein, während meine Arbeit über Amidohydrozimmtsäure schon am 15. Oct. 1878 bei der Redaction der Annalen der Chemie eingelaufen war. Liebig's Annalen 195, 143.

zweistündiger Berührung nur wenig auf. Bei gelindem Erwärmen, Eintauchen des Gefässes in warmes Wasser, löst sich die Säure leicht und in grosser Menge auf. Wird sie in möglichst wenig Salzsäure (gleiche Volumina von concentrirter Salzsäure und Wasser) aufgelöst, so bleibt die Lösung beim Erkalten klar. Wird diese aber in das zwei- bis dreifache Volumen kalter concentrirter Salzsäure gegeben, so scheiden sich nach kurzem Stehen schöne Krystalle der Salzsäureverbindung ab. Das so bereitete Salz wurde zwischen Filtrirpapier abgepresst und so von anhaftender Salzsäure befreit, dann neben Kalihydrat und Schwefelsäure zu constantem Gewicht getrocknet. Eine Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,2738 gr. $C_6H_5 - CH_2 - CH\begin{cases} NH_2 \\ COOH \end{cases} HCl$

gaben 0,1982 gr. Ag Cl

| Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|
| 17,62 % Cl. | 17,90 % Cl. |

Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht löslich.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten der Amidohydrozimmtsäure gegen Salzsäure in der Wärme. Kocht man sie kurze Zeit mit sehr verdünnter Salzsäure, so krystallisirt sie meist unverändert beim Erkalten wieder heraus. Kocht man sie dagegen einige Minuten mit concentrirter Salzsäure, so scheiden sich aus der erkalteten Flüssigkeit Krystalle ab, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können, bei 132—133° schmelzen und reine Zimmtsäure sind.

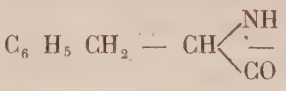
**Verhalten der Amidohydrozimmtsäure gegen Schwefelsäure (Phenyllactimid).**

Da es gelungen war, eine Salzsäureverbindung der Amidohydrozimmtsäure darzustellen, so war es zu vermuthen, dass auch ein schwefelsaures Salz auf ähnliche Weise zu erhalten sei. Der Versuch hat aber ganz andere Resultate ergeben.

Trägt man in kalte verdünnte Schwefelsäure (1 Th. conc. Säure und 5 Th. Wasser) Amidohydrozimmtsäure ein, so findet keine Einwirkung statt, die Amidosäure wird nicht gelöst. Bei gelindem Erwärmen jedoch löst sie sich klar auf. Eine solche Lösung schied beim Erkalten Krystalle ab, welche gesammelt und durch Ausbreiten auf Filtrirpapier und nachheriges Abpressen von anhaftender Schwefelsäure befreit wurden. Sie gaben mit Chlorbaryum keine Fällung, schmolzen bei 120-121° und waren reine unveränderte Amidohydrozimmtsäure. Verdünnte Schwefelsäure wirkte also eben so wenig ein, wie verdünnte Salzsäure. Ganz anders gestaltete sich der Versuch aber, als ein Gemisch von 1 Vol. conc. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser angewandt wurde. Trägt man in dieses (zuvor abgekühlte) Gemisch Amidohydrozimmtsäure ein, so wird sie in der Kälte nicht gelöst. Durch gelindes Erwärmen aber (Eintauchen des Gefässes in warmes Wasser) geht sie in Lösung und man kann dann nach und nach immer neue Quantitäten von Amidosäure in der Schwefelsäure auflösen, nur muss man darauf achten, dass immer erst dann wieder eine neue Menge von Amidosäure

hinzugefügt wird, wenn die vorhergehende Quantität aufgelöst ist. Mit einem Male fängt aber die klare warme Lösung an Krystalle auszuscheiden, die durch weiteres Erwärmen nicht mehr in Lösung gehen, und bald ist die ganze Flüssigkeit in einen Krystallbrei umgewandelt. Die Mutterlauge kann man leicht entfernen, wenn man die erkaltete Krystallmasse auf eine poröse Thonplatte ausbreitet, so erhält man schon ein reines Product. Der Körper lässt sich aus Wasser unverändert umkrystalliren. Um zu sehn, ob Wasser keinen Einfluss auf ihn hat, wurden Verbrennungen eines Productes gemacht, welches auf der Thonplatte getrocknet worden war (I), und eines Productes, welches aus Wasser umkrystallisirt worden war (II). Die Resultate waren die gleichen und ergaben, dass der vorliegende Körper Phenyllactimid

$$C_6\ H_5\ CH_2 - CH\left\langle\begin{matrix} NH \\ - \\ CO \end{matrix}\right.$$

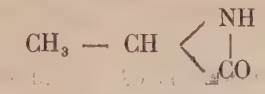


ist.

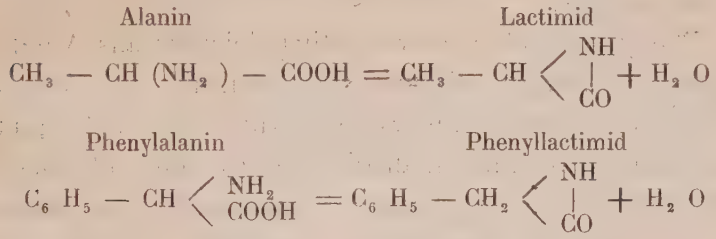
0.2015 gr. $C_9\ H_9\ NO$ gaben 0,5473 gr. $CO_2$ u. 0,1200 gr. $H_2\ O$
0,1625 gr. $C_9\ H_9\ NO$ gaben 0,4369 gr. $CO_2$ u. 0,0966 gr. $H_2\ O$
0,2461 gr. $C_9\ H_9\ NO$ gaben nach Dumas' Methode 20,3 CC Stickgas bei 20° und 747 mm. Druck.

| | Berechnet. | Gefunden. | | |
|---|---|---|---|---|
| für $(C_6\ H_5 - CH_2 - CH\left\langle\begin{matrix} NH \\ \vert \\ CO \end{matrix}\right.$ | | I. | II. | III. |
| $C_9 = 108$ | 73,47 | 74,07 | 73,82 | — |
| $H_9 = 9$ | 6,12 | 6,12 | 6,60 | — |
| $N = 14$ | 9,53 | — | — | 9,27 |
| $O = 16$ | 10,88 | — | — | — |
| | 100,00 | | | |

Das Phenyllactimid ist fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in heissem Wasser; in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff löst es sich leicht auf. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhält man es in schönen, seidenartigen Flocken. Schmelzpunkt 146-147°. Der dem Phenyllactimid entsprechende Körper der Sumpfgasreihe ist das Lactimid



Es wurde von Preu [1] aus Alanin dargestellt. Seine Bildung ist also ein Analogon der Entstehung von Phenyllactimid aus Amidohydrozimmtsäure, welche man ja auch als Phenylalanin auffassen kann.




Das Lactimid erhielt Preu, indem er über Alanin, welches im Oelbade auf 180-200° erhitzt wurde, einen langsamen Strom Salzsäuregas leitete. Das Alanin vereinigte sich hierbei zunächst mit der Salzsäure, welche Verbindung beim Erhitzen schmolz und viel Wasser abgab. Sobald kein Wasser mehr in der Vorlage condensirt wurde, wurde das Erhitzen unterbrochen. Aus dem erkalteten Rückstand wurde dann das gebildete Lactimid extrahirt.

1 Liebig's Annalen 134, 372.

Es krystallisirt in farblosen Blättchen, welche bei 275° schmelzen.

Wie das Alanin verhält sich das Leucin beim Erhitzen in einer Salzsäureatmosphäre. Es geht unter Wasserabspaltung in Leucinimid

über.

Kohler[1] war es, welcher es so darstellte, er wies nach, dass es identisch mit der von Bopp[2], dann von Hesse und Limpricht[3] und später von Erlenmeyer[4] untersuchten und als Leucinnitril beschriebenen Substanz sei, deren Constitution diesen Chemikern nicht bekannt war.

Phenyllactimid wird wesentlich leichter aus Amidohydrozimmtsäure gebildet, als Lactimid aus Alanin. Während Alanin mit Schwefelsäure ein Salz gibt, braucht man Amidohydrozimmtsäure nur mit mässig concentrirter Schwefelsäure zu erwärmen, um daraus Phenyllactimid darzustellen. Lactimid ensteht erst durch Erhitzen von Alanin mit trockener Salzsäure auf höhere Temperatur.

[1] Kohler, Liebig's Annalen 134, 367.

[2] Bopp, Ibid., 69, 28.

[3] Hesse u. Limpricht, Ibid. 116, 201.

[4] Erlenmeyer, Jahresber. für Chemie etc., 1861.

**Verhalten der Amidohydrozimmtsäure gegen Basen.**

Eine Verbindung der Amidohydrozimmtsäure mit einer Base darzustellen, ist mir trotz vieler Versuche nicht geglückt. Besonders bemüht habe ich mich, ein Baryum- und ein Kupfersalz darzustellen, aber die Versuche, die ich in dieser Hinsicht angestellt habe, haben gezeigt, dass auf diese Art keine solche Verbindungen zu erhalten sind.

Hauptsächlich habe ich folgende Versuche gemacht:

Eine ammoniakalische Lösung der Amidosäure wurde mit Chlorbaryum versetzt, es resultirte jedoch auch beim Erwärmen der Flüssigkeit nicht das gewünschte Salz.

Eine Lösung der Amidosäure wurde mit kohlensaurem Baryum versetzt und längere Zeit gekocht. In der abfiltrirten Flüssigkeit brachte Schwefelsäure keine Fällung hervor, es war keine Spur Baryt in Lösung gegangen, und beim Erkalten krystallisirte unveränderte Amidohydrozimmtsäure aus.

Auch eine Kupferverbindung der Amidohydrozimmtsäure darzustellen, ist mir trotz mannichfacher Versuche nicht gelungen. Durch Zusammenbringen von Lösungen der Amidohydrozimmtsäure und essigsaurem Kupfer war keine derartige Verbindung zu erzielen. Eben so wenig gelang dies mit alkalischer Lösung von Amidosäure und essigsaurem Kupfer. Durch längeres Digeriren einer heissen Lösung der Säure mit frischgefälltem Kupferoxyd ging keine Spur Kupfer in Lösung.

Die von Stöckenius[1] dargestellte homologe Phenylamidoessigsäure gibt mit Salzsäure eine Verbindung, ebenso mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Oxalsäure. Diese Verbindungen sind zum Theil sehr unbeständig. Mit Basen gibt sie keine isolirbare Verbindungen. Die Bildung eines Imids, entsprechend dem Phenyllactimid, hat Stöckenius nicht beobachtet. Diese aromatischen Glycocolle sind von dem Tyrosin wesentlich verschieden in ihrem Verhalten gegen Säuren, Basen und Salze.

Städeler[2] stellte Natron-, Baryt-, Kalk- und Silberverbindungen desselben dar (die Kupferverbindung ist ebenfalls bekannt), lehrte ferner Salzsäure- Schwefelsäure- und Salpetersäureverbindungen kennen.

Amidohydrozimmtsäure zeigt gegen Salze, Säuren und Basen ein anderes Verhalten als Alanin, welches sich gleich den anderen Glycocollen leicht mit diesen Körpern vereinigt. Sie ist wesentlich indifferenter, ein viel neutralerer Körper. Strecker[3] spricht die Ansicht aus, dass die Amidosäuren innere Salze seien, dass z. B. in dem Glycocoll der saure und der basische Theil sich vereinigen und gegenseitig sättigen.

$$\begin{array}{l} CH_2 - NH_3 \\ | \quad\quad | \\ C\ O - O \end{array}$$

Ein gleiches gilt von den aromatischen Glycocollen, auch sie sind innere Salze. Ihre Verbindungsfähigkeit mit Säuren und Basen ist wie es scheint eine noch geringere wie bei den Glycocollen.

[1] Stöckenius, Berl. Ber. XI, 2002.
[2] Städeler, Liebig's Annalen 116, 57.
[3] Strecker. Inschrift für Chemie. Neue Folge, IV. Band, 439.

Die Bildung der Amidohydrozimmtsäure aus Bromhydrozimmtsäure machte es wahrscheinlich, dass aus einer Bromhydroparacumarsäure durch Einwirkung von Ammoniak Amidohydroparacumarsäure (Tyrosin) entstehn würde. Es war ferner zu erwarten, dass sich Bromhydroparacumarsäure leicht aus Paracumarsäure und Bromwasserstoffsäure bilden würde. Es musste natürlich meine erste Sorge sein, Bromhydroparacumarsäure darzustellen. Zu diesem Zwecke musste ich mir Paracumarsäure verschaffen.

### Darstellung der Paracumarsäure.

Die Paracumarsäure wurde zuerst von Hlasiwetz[1] dargestellt, welcher sie aus Aloe erhielt. Um Paracumarsäure auf diese Weise zu gewinnen, wird eine heisse Lösung von Aloe in Wasser mit Bleizucker versetzt, und so die harzartigen Bestandtheile gefällt,

[1] Hlasiwetz, Liebig's Annalen 136, 31.

von welchen abfiltrirt wird. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure gekocht und dann die gebildete Paracumarsäure mit Aether extrahirt. Die Ausbeute ist jedoch eine sehr geringe. Hlasiwetz gibt an, dass man aus 5 Pfund Aloe 24 Gramm Rohprodukt erhalten könne, welches durch häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Ich habe aus 3-4 Kilo Aloe nur einige Gramm der reinen Säure erhalten können. Grössere Mengen auf diesem Wege zu erlangen ist eine sehr zeitraubende Arbeit, besonders sind die immer anhaftenden harzartigen Produkte schwierig zu entfernen.

Weit bessere Ausbeute liefert die Darstellung der Paracumarsäure aus Paraoxybenzaldehyd, wie sie von Tiemann und Herzfeld [1] angegeben worden ist. Sie haben diese Säure vermittelst der von Perkin [2] zuerst beschriebenen Methode der Darstellung von Säuren aus Aldehyden mit niederigerem Kohlenstoffgehalt erhalten.

Paraoxybenzaldehyd habe ich theilweise nach der von Tiemann und Reimer [3] angegebenen Methode aus Phenol, Chloroform und Natronhydrat dargestellt, theilweise als reines Produkt aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen.

Behufs Darstellung der Paracumarsäure verfährt man auf folgende Weise. Durch mehrstündiges Erwärmen (bis zu gelindem Sieden) eines Gemisches des Natriumsalzes von Paraoxybenzaldehyd, Essigsäureanhydrid

[1] Berl. Berichte X, 63.

[2] Journ. of. chem. Soc., 1877, I, 417.

[3] Berl. Berichte IX, 819.

und entwässertem essigsauren Natrium erhält man Acetylparacumarsäure

$$C_6 H_4 \begin{cases} OC_2 H_3 O \\ CH = CH - COOH \end{cases}$$

Diese ist noch in sehr unreinem Zustande, man wäscht mit Wasser aus und hat dann eine gelblichbraun gefärbte anscheinend amorphe Masse. Die Acetylparacumarsäure daraus rein darzustellen erfordert viel Zeit, da sie aus Wasser umkrystallisirt werden muss, in welchem sie, selbst in kochendem, kaum löslich ist. Ich habe gefunden, dass ihre Reindarstellung behufs Gewinnung der Paracumarsäure nicht nothwendig ist.

Wenn man das Rohprodukt einige Stunden mit starker Kalilösung in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben in gelindem Sieden erhält, so fällt nach dem Erkälten auf Zusatz von Salzsäure, Paracumarsäure aus. Sie ist so in sehr unreinem Zustande, krystallisirt man sie aber zweimal aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle um, so erhält man ein vollkommen reines Produkt.

Die auf diese Weise dargestellte Paracumarsäure lieferte bei einer Verbrennung mit Kupferoxyd folgende Zahlen :

0,2400 gr. $C_6 H \begin{cases} OH \\ CH = CH - COOH \end{cases}$

0,5799 gr. $CO_2$ u. 0,1085 gr. $H_2 O$.

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|---|
| $C_9$ = | 108 | 65,85 | 65,90 |
| $H_8$ = | 8 | 4,82 | 5,02 |
| $O_3$ = | 48 | 29,33 | — |
| | | 100,00 | |

Der Schmelzpunkt der Paracumarsäure wird von Hlasiwetz bei 186° und von Tiemann und Herzfeld als bei 206° liegend angegeben. Ich habe viele Schmelzpunktsbestimmungen gemacht, und gefunden, dass bei 203° eine theilweise Schmelzung stattfindet, wobei sich die Paracumarsäure zu zersetzen beginnt; bei 210° ist sie tiefbraun gefärbt und entwickelt Gasblasen, bei etwas höherer Temperatur ist die Zersetzung vollendet.

## Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Paracumarsäure.

Bromwasserstoffsäure habe ich unter den verschiedensten Verhältnissen auf Paracumarsäure einwirken lassen. Eine der Bromhydrozimmtsäure analoge Verbindung, also

$$C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CH_2 - CHBr - COOH \end{cases}$$

Bromhydroparacumarsäure darzustellen, ist nicht möglich gewesen, da die Bromwasserstoffsäure sich nicht wie bei der Zimmtsäure anlagert, sondern auf andere Art einwirkt.

### Versuch I.

Getrocknete und gepulverte Paracumarsäure wurde in einem Glascylinder mit bei 0° gesättigter, concentrirter, an der Luft stark rauchender Bromwasserstoffsäure übergossen. Nach einiger Zeit löste sie sich klar darin auf. Nach mehrtägigem Stehen hatte sich kein Niederschlag abgeschieden. Die Lösung wurde nun in kaltes Wasser gegossen, sofort schied sich ein dicker

weisser Niederschlag ab, welcher auf einem Filter gesammelt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurde. Das so erhaltene Produkt wurde durch Pressen zwischen Filtrirpapier getrocknet. Eine Brombestimmung mittelst Natriumamalgams zeigte, dass nur eine geringe Spur Brom in dem Produkte enthalten war, offenbar eine kleine Menge noch anhaftender Bromwasserstoffsäure. Der Körper war in Wasser, selbst in kochendem, unlöslich, löste sich dagegen in warmem Alkohol und in Eisessig, beim Erkalten des Lösungsmittels fiel er wieder amorph aus. In Aether und Schwefelkohlenstoff war er unlöslich. Eine Schmelzpunktsbestimmung ergab, dass er bis 220° unverändert bleibt, von da ab sich unter Bräunung zusammenzieht und bei 240° ganz zersetzt ist.

**Versuch II.**

Getrocknete und gepulverte Paracumarsäure wurde mit concentrirter Bromwasserstoffsäure übergossen, in welcher sie sich löste. In die klare Lösung, welche auf 0° abgekühlt war, wurde Bromwasserstoff eingeleitet, bis alle Gasblasen unabsorbirt hindurch gingen. Das fest verschlossene Gefäss wurde dann drei Wochen stehn gelassen, ohne dass Abscheidung eines festen Körpers eintrat. Die Lösung wurde dann gerade so behandelt wie bei Versuch I und es resultirte ein gleiches Produkt.

**Versuch III.**

Getrocknete und gepulverte Paracumarsäure wurde mit concentrirter Bromwasserstoffsäure übergossen und in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade einige

Stunden auf 100° erwärmt. Beim Erkalten schied sich aus der klaren Lösung kein Niederschlag ab. Die Lösung lieferte in Wasser gegossen ein gleiches Produkt wie bei den anderen Versuchen. Es wurde gereinigt, indem es in Eisessig in der Wärme gelöst und von einer geringen Menge einer braunen Substanz abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde in die vierfache Menge kalten Wassers gegeben und der entstandene Niederschlag bis zur neutralen Reaktion mit Wasser ausgewaschen. Die so erhaltene Substanz war bromfrei.

**Versuch IV.**

Getrocknete und gepulverte Paracumarsäure wurde mit einer geringen Menge (zwei bis dreifachem Volumen) Bromwasserstoffsäure, wie bei den anderen Versuchen, übergossen. Sie löste sich bis auf einen kleinen Theil auf. Nach einiger Zeit hatte sich eine starke Kruste auf der Oberfläche der Lösung ausgeschieden. Diese Kruste wurde durchstossen, dann in der Flüssigkeit vertheilt, letztere wurde abfiltrirt und ergab beim Behandeln mit Wasser ein gleiches Produkt, wie bei den vorhergehenden Versuchen. Die Kruste wurde neben Kali und Schwefelsäure im Exsicator stehn gelassen, bis kein Entweichen von Bromwasserstoffdämpfen mehr zu bemerken war. Eine Brombestimmung ergab dass dieses Produkt circa 10 % Brom enthielt (Bromhydroparacumarsäure würde 32,65 % Brom erfordern). Um zu entscheiden, ob der Bromgehalt nur von anhaftender Bromwasserstoffsäure herrühre, oder ob eine bromhaltige Verbindung vorliege,

wurde bei 50-60° zu constantem Gewicht getrocknet, dabei entwichen Dämpfe von Bromwasserstoffsäure. Nachdem das Gewicht constant geworden war, wurde ein Theil mit Natriumamalgam längere Zeit erwärmt, mit Salpetersäure angesäuert, von einem dabei entstehenden Niederschlag abfiltrirt. Im Filtrat brachte Silbernitrat keine Fällung hervor.

Es war also in der getrockneten Verbindung kein Brom enthalten. Dass eine Zersetzung eines bromhaltigen Körpers stattgefunden hat, ist bei der niedrigen Temperatur nicht anzunehmen. Die Substanz verhielt sich gerade so, wie die bei den anderen Operationen resultirende. Elementaranalysen, welche von dieser Substanz und der bei Versuch III erhaltenen gemacht wurden, ergaben gleiche Resultate:

0,1799 gr. Substanz (Versuch III) gaben 0,0720 gr. $H_2O$ u. 0,4596 gr. $CO_2$

entsprechend

69,65 % C und 4,44 % H

0,2213 gr. Substanz (Versuch IV) gaben 0,0950 gr. $H_2O$ u. 0,5684 gr. $CO_2$

entsprechend

70,04 % C u. 4,76 gr. H

Ein Körper von der Zusammensetzung:

$$C_{18}H_{14}O_5 = 2C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ CH \end{matrix} = CH - COOH - H_2O$$

erfordert

C = 69,60 % u. H = 4,52 %

| | | Berechnet. | Gefunden. I. | Gefunden. II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{18}$ | = 216 | 69,69 | 69,65 | 70,04 |
| $H_{14}$ | = 14 | 4,52 | 4,44 | 4,76 |
| $O_5$ | = 80 | 25,79 | — | — |
| | | 100,00 | | |

Es treten also bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Paracumarsäure offenbar zwei Molecüle Paracumarsäure unter Wasseraustritt zusammen.

Um Aufschluss über die Natur dieser Verbindung zu erlangen, habe ich versucht Salze darzustellen. Aber gleich der Verbindung, sind auch ihre Salze amorph und schon desshalb schwer in reinem Zustand zu erhalten. Mit Chlorbaryum und Chlorcalcium gibt sie in schwach ammoniakalischer Lösung Niederschläge, die wahrscheinlich Salze sind, allein diese Körper zersetzen sich unter Bräunung schon bei gewöhnlicher Temperatur und sind ganz ungeeignet zur Analyse.

Etwas besseren Erfolg begleitete die Darstellung des Silbersalzes.

**Silbersalz.**

Die reine Verbindung $C_{18}$ $H_{14}$ $O_5$ wurde im Becherglase mit Wasser übergossen und einige Tropfen Ammoniak hinzugefügt. Sie löste sich bei gelindem Erwärmen leicht auf, wobei sich die Flüssigkeit schwach bräunte. Die geringe Menge von überschüssigem Ammoniak wurde durch gelindes Erwärmen entfernt und die klare Lösung hierauf mit Silbernitrat versetzt. Es schied sich ein starker weisser Niederschlag ab, welcher sich an der Luft rasch bräunte. Er wurde auf einem Filter gesammelt, mit warmem Wasser gewaschen und dann bei 80° getrocknet. Da sich das Silbersalz schon bei kurzem Stehen an der Luft rasch zersetzt, war es unmöglich genaue Zahlen zu erhalten. Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2281 gr. Silbersalz lieferten 0,0603 gr. Ag entsprechend 26,24 % Ag

$C_{18}H_{13}$ Ag $O_5$ erfordert 25,90 % Ag.

Die Säure ist, wie diese Analyse zeigt, einbasisch, sie ist ferner durch das Zusammentreten von zwei Molecülen Paracumarsäure gebildet, doch ist ihre Constitution dadurch noch nicht vollkommen erklärt, es ist möglich, dass sie

$$C_6 H_4 \begin{cases} OH \\ CH = CH - CO \end{cases}$$

$$C_6 H_4 \begin{cases} O \\ CH = CH - COOH \end{cases}$$

constituirt ist, aber es kann neben der Wasserabspaltung auch eine Condensation der beiden Molecüle durch Kohlenstoffbindung stattgefunden haben.

Unterwirft man sie der trockenen Destillation, so entweicht Kohlensäure, es verflüchtigt sich eine geringe Menge einer phenolartig riechenden harzigen Substanz, welche tiefbraun gefärbt ist. In der Destillationsröhre bleibt viel Glanzkohle zurück.

**Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Paracumarsäure.**

Um zu sehen, ob es möglich sei ein Anlagerungsproduct der Jodwasserstoffsäure an Paracumarsäure zu erhalten, habe ich eine ähnliche Versuchsreihe wie die oben beschriebene mit diesen beiden Körpern gemacht. Es ist jedoch nicht gelungen eine Jodhydroparacumarsäure

$$C_6 H_4 \begin{cases} OH \\ CH_2 - CHJ - COOH \end{cases}$$

zu erhalten, denn bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Paracumarsäure wird letztere fast gar nicht

verändert. Bringt man sie mit einem Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure zusammen, so löst sie sich darin auf; wendet man geringere Mengen an, so bleibt ein Theil der Paracumarsäure ungelöst. Eine Veränderung geht weder mit dem gelösten noch mit dem ungelösten Theil vor. Letzterer ballt sich zu festen Klumpen zusammen, die, wie die Untersuchung gezeigt hat, reine Paracumarsäure sind. Der in Lösung befindliche Theil wird wiedergewonnen, wenn man die Lösung in kaltes Wasser giesst; es scheidet sich ein Niederschlag aus, welcher ebenfalls Paracumarsäure ist.

Das Auftreten des bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Paracumarsäure entstehenden Körpers war nicht zu bemerken. Manchmal scheidet sich eine geringe Menge einer schwarzen teigigen Masse ab, welche sich zu Untersuchungen nicht eignet. Es war, wie diese Versuche und jene mit Bromwasserstoffsäure und Paracumarsäure zeigen, nicht möglich ein Anlagerungsproduct zu erhalten und so musste die Synthese des Tyrosins auf diesem Wege aufgegeben werden.

## Nachschrift.

Nachdem diese Untersuchungen beendet waren, publicirte Erlenmeyer[1] eine Arbeit, aus welcher hervorgeht, dass in der Phenylmilchsäure von Glaser, die Hydroxylgruppe sich in der βstellung befindet, dass sie also

$$C_6 H_5 — CH(OH) — CH_2 — COOH$$

constituirt ist. Erlenmeyer erhielt die Phenylαmilchsäure aus Phenylaethylaldehyd, Blausäure und Salzsäure. Wenn nun die Glaser'sche Säure Phenylβhydroxypropionsäure ist, so ist auch in der entsprechenden Bromhydrozimmtsäure das Brom in der βstellung und die von mir daraus erhaltene Amidohydrozimmtsäure ist also

$$C_6 H_5 — CH(NH_2) — CH_2 — COOH$$

constituirt. Dem Phenyllactimid kommt dann die Formel

$$C_6 H_5 — CH \begin{matrix} \diagup \\ — \end{matrix} \begin{matrix} NH \\ CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ — \end{matrix} CO$$

zu.

[1] Erlenmeyer, Berl. Berichte XIII, 303.